

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第1部門第1区分

【発行日】平成18年3月2日(2006.3.2)

【公開番号】特開2005-295999(P2005-295999A)

【公開日】平成17年10月27日(2005.10.27)

【年通号数】公開・登録公報2005-042

【出願番号】特願2004-348177(P2004-348177)

【国際特許分類】

A 2 3 K 1/175 (2006.01)

B 0 1 J 20/20 (2006.01)

C 0 1 B 31/02 (2006.01)

A 2 3 L 1/30 (2006.01)

【F I】

A 2 3 K 1/175

B 0 1 J 20/20 D

C 0 1 B 31/02 1 0 1 Z

A 2 3 L 1/30 B

A 2 3 L 1/30 Z

【手続補正書】

【提出日】平成18年1月6日(2006.1.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

原料植物を炭化処理して得られる炭化物に酸溶液を接触させることにより、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを結合させて陰イオン吸着特性を持たせた炭素材料からなるか、または前記炭素材料を含むことを特徴とする中毒防止材。

【請求項2】

カルシウム導入処理した原料植物を炭化処理して得られる炭化物に酸溶液を接触させることにより、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを結合させて陰イオン吸着特性を持たせた炭素材料からなるか、または前記炭素材料を含むことを特徴とする中毒防止材。

【請求項3】

原料植物にカルシウムイオンを含む溶液を接触させることにより前記カルシウム導入処理がなされている請求項2に記載の中毒防止材。

【請求項4】

酸溶液の濃度が0.01mol/L以上である請求項1～3のいずれかに記載の中毒防止材。

【請求項5】

金属塩化物を導入処理した原料植物を炭化処理することにより、その炭化物に吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な塩化物イオンを結合させて陰イオン吸着特性を持たせた炭素材料からなるか、または前記炭素材料を含むことを特徴とする中毒防止材。

【請求項6】

前記炭化物内に結合される金属塩化物を灰分として2%～25%含有させてある請求項5に記載の中毒防止材。

【請求項 7】

前記炭化物を水および／または酸に接触させてある請求項 5 または 6 に記載の中毒防止材。

【請求項 8】

前記金属塩化物が CaCl_2 である請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の中毒防止材。

【請求項 9】

原料植物の炭化処理温度が 400 ~ 1000 である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の中毒防止材。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】中毒防止材

【技術分野】

【0001】

この発明は、硝酸性窒素など中毒の原因となる陰イオンを吸着する中毒防止材に関する。

【背景技術】

【0002】

牧草やトウモロコシなどの粗飼料は硝酸性窒素を含んでいることがあり、そのような粗飼料で飼育した家畜は体内に蓄積した硝酸性窒素により中毒症状を起こす。そこで、特許文献 1 に記載されているように、粗飼料に、酵母の中で同化型硝酸塩還元酵素を有する株菌であるピキア属菌種キラー株を用い、これに乳酸菌のラクトバチルス ブランタルム KTC 4 - 3 株を併用接種し、この酵素を利用して硝酸性窒素を還元後、さらに菌体成分に変換し増殖させて、粗飼料から硝酸性窒素を除去するという方法が提案されている。

【特許文献 1】特許第 2674674 号公報

【特許文献 2】特開平 10 - 165824 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかし、家畜に与えられる粗飼料だけでなく人が口にする野菜などの食品にも硝酸性窒素が含まれている場合があり、硝酸性窒素は人にとっても有害であるが、そのような食品から硝酸性窒素を除去するための有効な方法が無いのが現状であり、特許文献 1 に記載された上記の方法も対象を粗飼料に絞ったものである。

【0004】

ところで、木炭は、活性炭とともに代表的な多孔質炭素材料であり、調湿材、河川浄化材、土壤改良材などとして広く用いられ、排ガス中の塩素系ガスや硫黄酸化物などの除去にも利用されている。そして、近年では、人の体内に入り蓄積された違法な食品添加物、残留農薬、環境ホルモンなどの不純物を除去する健康食品としても注目されている。しかし、これは、活性炭と同様に、多孔質炭素材料の内部の微細孔による吸着特性を利用しているに過ぎず、陰イオンの形態で存在する硝酸性窒素をほとんど吸着しない。

【0005】

この発明は、上述の事柄に留意してなされたもので、その目的は、安価で環境に優しく陰イオン吸着性に優れた中毒防止材を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、酸溶液を炭化物に接触させて得られた素材について検討した結果、炭化処理温度や前記酸溶液の濃度にも依るが、この素材が優れた陰イオン吸着性能を持つこと

を知見するに至った。

【0007】

すなわち、例えば、原料植物を炭化処理して得られる炭化物である木炭に、塩酸(HCl)、硫酸(H₂SO₄)等の酸溶液を接触(酸処理)させれば、この素材に陰イオン吸着能が発現される。これは、原料植物の炭化物の微細孔壁面に存在する官能基に、吸着対象の陰イオンとイオン交換可能である陰イオンが結合したためである。

【0008】

したがって、第1発明の中毒防止材は、原料植物を炭化処理して得られる炭化物に酸溶液を接触させることにより、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを結合させて陰イオン吸着特性を持たせた炭素材料からなるか、または前記炭素材料を含むことを特徴としている(請求項1)。なお、酸溶液を炭化物に接触させる方法としては、酸溶液の滴下、塗布、吹付、噴霧などが可能であるが、炭化物を酸溶液に浸漬させることが最も効率的である。また、前記酸溶液としては、例えば、水に溶けたときに水素イオンを生じる物質を含む水溶液であるHCl溶液やH₂SO₄溶液などが挙げられる。

【0009】

また、本発明者らは、前記原料植物を炭化する前に、当該原料植物にカルシウムイオンを含む溶液(陽イオンとして主にカルシウムイオンが含まれるのが望ましい)、例えば水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)の飽和水溶液(石灰水)または懸濁液(石灰乳)を含浸させて、原料植物にCaを導入処理しておき、その後、このCa導入材を炭化し、得られたCa導入炭をHCl、H₂SO₄等の酸で処理(酸溶液を接触処理)すると、より優れた陰イオン吸着特性が得られることを見出した。

【0010】

すなわち、前記原料をカルシウムイオンを含む溶液に浸漬させると、溶液が原料に染み込むことでCa導入チップを得ることができる。特に、カルシウムイオンを含む溶液としてアルカリ性の溶液(例えば石灰水)を用いる場合、図12(A)に示すように、原料植物としての木質チップ5を石灰水18に浸漬して石灰水18に接触させると、石灰水18中のCaが木質チップ5に導入され、同図(C)に示すように、Ca導入チップ16が得られる。これは、同図(B)に示すように、アルカリによって木質チップ5中の有機物が溶け出し、Caイオンが木質チップ5の成分と反応するからであると考えられる。なお、原料植物を前処理としての接触処理に用いる石灰水(または石灰乳)の濃度としては、Ca(OH)₂0.1重量%~50重量%が好ましく、0.2重量%~10重量%がより好ましい。

【0011】

続いて、前記Ca導入チップ16を、図13(A)に示すように炭化すると、同図(C)に示すようなCa導入炭化チップ(Ca導入炭)21が得られるが、この炭化時に、Ca導入チップ16(同図(B)参照)中の有機物が熱によって分解するのと同時に、CaイオンもCa導入チップ16の微細孔壁表面に析出する[同図(C)参照]と考えられる。この場合、カルシウムイオンがCa導入チップ16の微細孔壁表面に析出してくるので[同図(B)参照]、微細で高分散状態となることにより、多くの官能基を微細孔壁の隅々から引き出すものと考えられる。

【0012】

その後、図14(A)に示すように、Ca導入炭21を酸溶液であるHCl溶液12に浸漬すると、同図(B)および(C)に示すように、Ca導入炭21の表面の官能基に結合したカルシウムイオンおよび前記官能基に塩化物イオン(Cl⁻)が結合して、同図(D)に示すように、前記官能基に塩化物イオンがカルシウムイオンを介してまたは直接結合している酸処理Ca導入炭21Sが得られると考えられる。そして、このようにして得られる酸処理Ca導入炭21Sは、第1発明の中毒防止材と比べて、多くの官能基を有するので、その陰イオン吸着特性がより優れたものとなる。なお、Ca導入炭21を酸溶液12に浸漬させて上記酸処理を行う場合、減圧下で行うのが好ましく、1330Pa~13.3Paの圧力範囲で行うのが好ましい。

【0013】

以上のことから、第2発明の中毒防止材は、カルシウム導入処理した原料植物を炭化処理して得られる炭化物に酸溶液を接触させることにより、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを結合させて陰イオン吸着特性を持たせた炭素材料からなるか、または前記炭素材料を含むことを特徴としている（請求項2）。ここで、原料植物にカルシウムイオンを含む溶液を接触させることにより前記カルシウム導入処理がなされていることが好ましい（請求項3）。なお、原料植物にカルシウムイオンを含む溶液（例えば石灰水等）を接触させる方法としては、前記溶液の滴下、塗布、吹付け、噴霧などが可能であるが、原料植物を前記溶液に浸漬させることが最も効率的である。

カルシウムを含む溶液としては、石灰水、石灰乳の他、酢酸カルシウム溶液や塩化カルシウム溶液等が挙げられ、カルシウムとして0.03～30重量%、より好ましくは0.1～7.0重量%含まれるものが好適である。

【0014】

また、炭化処理後の原料植物の接触処理に用いる酸溶液は、HCl、H₂SO₄といった、中毒防止材の製造時において排水処理に支障のない酸溶液を用いるのが好ましい。そして、この酸溶液の濃度は、0.01mol/L以上（請求項4）が好ましい。これは、酸溶液濃度が0.01mol/Lを下回ると、十分な吸着特性が得られないからである。なお、より詳しくは、前記酸溶液濃度は0.01mol/L～20mol/Lであり、好ましくは0.1mol/L～10mol/Lである。なお、この発明の中毒防止材で吸着可能な陰イオンは、炭化物の微細孔壁表面の官能基に直接またはカルシウムイオンを介して予め結合させてある陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンであり、当然、前記炭化物の微細孔壁表面の官能基に直接またはカルシウムイオンを介して予め結合させてある陰イオン以外の陰イオンである。また、酸溶液としては、吸着対象陰イオンとイオン交換可能な陰イオンを含むものが望ましいが、炭化前に植物からなる材料を接触させる溶液中に、吸着対象陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを含む場合はこの限りではない。

【0015】

また、本発明者らは、鋭意研究の結果、植物からなる原料を炭化する前に、当該原料に予め金属塩化物を含む溶液、例えばCaCl₂を含む溶液を接触させて原料内にCaCl₂を導入しておき、その後、このCaCl₂を導入した原料を炭化すれば、これにより得られる炭化材料が優れた陰イオンの吸着性能を有することを知見するに至った。

【0016】

したがって、第3発明の中毒防止材は、金属塩化物を導入処理した原料植物を炭化処理することにより、その炭化物に吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な塩化物イオンを結合させて陰イオン吸着特性を持たせた炭素材料からなるか、または前記炭素材料を含むことを特徴としている（請求項5）。炭化物内に含有する金属塩化物の塩化物イオンが陰イオン交換能を発現するため、炭化物は中毒防止材として機能するのである。なお、原料植物への金属塩化物の導入処理は、金属塩化物を含む溶液を前記原料植物に接触させることによって行え、この接触方法としては、前記溶液の滴下、塗布、吹付け、噴霧等が可能であるが、前記原料植物を前記溶液に浸漬させることが最も効率的である。

【0017】

上記第3発明の中毒防止材において、原料植物を、金属塩化物としてCaCl₂を含む溶液に浸漬して、原料にCaイオンとClイオンとを導入処理し、その後、このCaCl₂導入材を炭化して得られるCaCl₂導入炭（請求項8）には、優れた陰イオン吸着性能が認められる。

【0018】

すなわち、例えば、図18(A)に示すように、原料としての木質チップ5をCaCl₂溶液100に浸漬してCaCl₂溶液100に接触させると、CaCl₂溶液100中のCaイオンとClイオンが木質チップ5に導入され、同図(C)に示すように、CaCl₂導入チップ101が得られる。これは、同図(B)に示すように、木質チップ5中の組織、特に通道組織にCaCl₂溶液100が染み込むからである。なお、原料の前処理

(接触処理)に用いる前記CaCl₂溶液100の濃度としては、CaCl₂0.1重量%～50重量%が好ましく、1重量%～20重量%がコスト的により好ましい。0.1重量%を下回ると高い陰イオン吸着能は発現されず、50重量%を越えても陰イオン吸着能は向上しない。

【0019】

続いて、前記CaCl₂導入チップ101を、図19(A)に示すように炭化すると、同図(C)に示すように中毒防止材1が得られる。この炭化の過程では、CaCl₂導入チップ101中の有機物が熱で分解するのと同時に、ClイオンおよびCaイオンがCaCl₂導入チップ101の微細孔壁表面に析出する。このとき、同図(B)に示すように、ClイオンおよびCaイオンはCaCl₂導入チップ101の微細孔壁表面に微細で高分散状態に析出し、多くの官能基を微細孔壁の隅々から引き出す。その結果、同図(C)に示すように、Clイオンが、微細孔壁表面に引き出された多数の官能基に金属イオン(この場合Caイオン)を介してまたは直接結合された状態になると考えられる。

【0020】

なお、前記金属塩化物の含有量としては、前記炭化物内に結合される金属塩化物を灰分として2%～25%含有させてあることが好ましい(請求項6)。炭化物内に結合される金属塩化物とは、炭化物内に単に付着している金属塩化物を除く金属塩化物であり、炭化物内に結合しているため、水や酸で洗い流した後に溶解せずに残留する金属塩化物をいう。2%を下回ると陰イオン吸着能が劣り、25%を上回っても陰イオン吸着能は向上しない傾向がある。

【0021】

さらに、請求項5および6に係る発明において、前記炭化物を水および/または酸に接触させてあることが好ましい(請求項7)。なお、水および/または酸を前記炭化物に接触させる方法としては、水および/または酸の滴下、塗布、吹付け、噴霧などが可能であるが、前記炭化物を水および/または酸に浸漬させることが最も効率的である。

【0022】

ここで、前記炭化物に水および/または酸を接触させることが好ましいことの理由は以下のように考えられる。すなわち、図18および図19に示したようにして得られた中毒防止材(CaCl₂炭)1を、図20(A)に示すように、例えば塩酸102や硫酸等の酸に浸漬(接触)させると、中毒防止材1に付着していた余分な金属塩化物の結晶が除去される。しかも、酸として塩酸102を用いた場合は、前記中毒防止材1の官能基と結合するClイオンが新たに増加し、同図(B)から同図(C)に示す状態に変わり、これらのことから、製造した陰イオン吸着能が高まって好ましい。なお、前記炭化物に塩酸102等の酸ではなく水を接触させた場合にも、中毒防止材1に付着していた余分な金属塩化物の結晶が除去され、陰イオン吸着能を高めることができる。

【0023】

また、中毒防止材には、単なる木炭等、従来から使用されている材料を併用してもよい。

【0024】

なお、上記第1発明～第3発明の中毒防止材における原料植物としては、植物体であり人や家畜に無害であれば何でもよいが、天然纖維や木質材料の1種以上からなり、かつ炭化物が微細孔を有するものが好ましく、例えば、間伐材、伐採木、廃木材等全ての木質材料や麻等の天然纖維を挙げることができる。具体的には、吸水性の高い檜や杉等の針葉樹を例えば50mm以下(好適には10mm以下)のサイズにチップ化した木質チップを用いるのが好ましい。さらに、前記木質チップのほかに、竹、おが屑、粉殻、椰子、ビンロウジュ、ジュート、藁、ミカンやリンゴの皮、ミカンやリンゴの搾りかす等の農産廃棄物を用いてもよい。また、植物体の中で特に通道組織(道管、仮道管または師管)を有する部分が好ましい。

前記原料を接触させる溶液として吸着対象陰イオンとイオン交換可能な陰イオン(例えば塩化物イオン等)をほとんど含まずカルシウムイオンを含む溶液(例えば石灰水や石灰

乳等)を用いる場合、前記原料としては、カルシウムを導入した後炭化すると、その炭化物の微細孔に100nm以下の粒径のCa化合物が無数に形成されるようなものが好ましい。

また、吸着対象陰イオンとイオン交換可能な陰イオン(例えば塩化物イオン等)とカルシウムイオンを共に含む溶液(例えば塩化カルシウム溶液や酢酸カルシウム溶液等)を用いる場合は、前記原料として、溶液に浸漬する際、溶液が染み込み易いようなものが望ましい。

【0025】

そして、上記いずれの発明においても、原料植物の炭化処理温度は、400～1000であることが好ましい(請求項9)。これは、炭化処理温度が400を下回ると、微細孔が発達せず吸着材としての性能が劣り、前記温度が1000を超えると、炭素化が進みすぎることにより吸着特性が得られないからである。なお、炭化処理温度としてより好ましくは500～900であり、最も好ましいのは約650～750である。

【0026】

なお、第1発明のように、植物原料にCaを導入しない場合は、炭化処理の際の加熱温度による炭化物の官能基の生成量の差は少ない。一方、第2発明のように、植物原料に予めCaを導入してある場合には、炭化処理過程で、温度および時間を適切に制御すれば炭化物の官能基をより多く生成させることができる。

【0027】

詳しくは、予めCaを導入した植物原料を炭化するに際して、約650～750の炭化処理温度を例えば1時間持続させた後、自然冷却させる場合の方が、約600および約800の炭化処理温度を1時間持続させた後、自然冷却させる場合に比べて、より多くの官能基が形成できることを本発明者らは確認した。すなわち、Caを導入した場合、電子顕微鏡で観察すると、約650～750の炭化処理温度で炭化させた炭化物では、Ca化合物の微粒子が炭化物の微細孔壁面に半ば析出して均一に分散している様子が観察された。一方、約600の炭化処理温度では、Ca化合物の微粒子の微細孔壁面への析出が十分行われていない様子が観察された。また、約800の炭化処理温度では、Ca化合物の微粒子の微細孔壁面への析出は見られるものの、欠落が多くなっている様子が観察された。このように、Caが炭化物の微細孔壁面から官能基をできるだけ多く引出すために必要な炭化処理温度として約650～750、特に約700を挙げることができる。

【発明の効果】

【0028】

請求項1に係る発明では、従来から飼料・食品として摂取されている炭としての機能をそのまま持ち合わせながら、家畜や人の体内で中毒の原因となる硝酸等の陰イオンを吸着し、排泄とともにそれらの陰イオンを体外へと排出させることのできる中毒防止材が得られる。また、この中毒防止材は、優れた陰イオンの吸着性能を有し、安価に製造することができ、しかも、その製造に用いる酸溶液を中和すれば、その製造時の排水処理などになんらの環境問題を生ずることはなく、極めて環境に優しい。

【0029】

また、請求項2に係る発明では、陰イオン吸着性能をさらに向上させることのできる中毒防止材が得られ、その陰イオン吸着特性は、陰イオン交換樹脂と同等あるいは陰イオン交換樹脂よりも優れたものとなる。

【0030】

請求項3～10に係る発明でも、所望の陰イオン吸着性能を有し、原料植物を炭化処理して得られる炭化物に陰イオン吸着特性を持たせた炭素材料からなるか、または前記炭素材料を含むので、環境にやさしいものとなっているとともに、安価に製造することができる中毒防止材が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

図1～図4は、この発明の第1実施例を示す。まず、図1は、この発明の中毒防止材（以下、単に防止材という）1の一例を示すもので、この実施例では、長さが10mm程度のチップ状に形成されている。そして、図2は、前記チップ状の防止材1を適宜径の粒体（ペレット）1aに形成した例を示している。

【0032】

前記防止材1を製造する装置および方法について、図3および図4を参照しながら説明する。図3は、防止材1を製造する装置の一例を概略的に示すもので、この図において、5は原料植物で、この実施例では木質チップである。この木質チップ5は、例えば、吸水性の高い檜や杉等の針葉樹を50mm以下（好適には10mm以下）の適宜のサイズにチップ化したものである。6は木質チップ5を炭化処理する炭化処理炉で、その内部には適宜の熱源7によって加熱される炭化炉本体8が収容されている。この炭化炉本体8の導入部8aから供給された木質チップ5は、適宜の温度（後述する）、適宜の時間（後述する）加熱することにより炭化され、炭化チップ（炭化物）9として排出部8bから排出される。

【0033】

そして、図3において、10は前記炭化チップ9を酸処理する装置で、例えば、処理槽11内に適宜濃度のHClが酸溶液12として収容されている。なお、13は処理槽11内に設けられる攪拌用羽根13で、モータ（図示していない）によって回転駆動され、処理槽11内の酸溶液12の濃度を均一になるように攪拌するものである。

【0034】

また、図3において、14は前記酸処理、中和処理、中和後水洗い処理（以下、酸処理等という）後の炭化チップ（酸処理炭化チップ）9Sを乾燥させる乾燥機で、この乾燥機14には炭化処理炉6から排出される排熱が供給されるようにしてある。

【0035】

上記装置を用いて、原料植物5から防止材1を得る手順の一例を、図4をも参照しながら説明すると、まず、檜や杉等の針葉樹を10mm以下の適宜のサイズにチップ化した木質チップ5を用意する（ステップS11）。

【0036】

前記木質チップ5は、炭化処理炉6の炭化炉本体8に供給され、400～1000の温度範囲で1時間程度加熱され炭化処理される（ステップS12）。これによって、炭化チップ9が得られる。

【0037】

前記炭化チップ9は、酸処理装置10に供給され、処理槽11内の0.01mol/L～20mol/Lに調整された酸溶液12に浸漬され、酸処理される（ステップS13）。この酸処理後の酸処理炭化チップ9Sは、一般的には乾燥機14において乾燥処理される（ステップS14）。この場合、酸処理炭化チップ9Sをそのまま乾燥機14に送るようにしてよいが、適宜のアルカリ溶液に浸漬するなどして中和処理したり、さらには、中和処理後に水洗いしてもよい。

【0038】

そして、前記乾燥処理後の酸処理炭化チップ9Sは、加工を施さずにそのままの形状で使用することもできるが、適宜の加工機を用いて適宜径の粒体（ペレット）1aやより細かな粉体1bに形成される（ステップS15）。そして、図示は省略するが、例えば、適宜の材料からなるケース（容器）や袋体内に図2に示すペレット状の防止材1aを適宜の量だけ収容することにより、製品が得られる（ステップS16）。

【0039】

上述の第1実施例では、原料植物（例えば、木質チップ）5を炭化処理し、この炭化処理によって得られる炭化物（例えば、炭化チップ）9に酸溶液12を接触処理して前記炭化物9に陰イオン吸着特性を持たせるようにしていたが、原料植物5として、カルシウム導入処理したものを用いるようにしてもよい。以下、これを第2実施例として、図5およ

び図6を参照しながら説明する。

【0040】

まず、図5は、防止材1を製造する装置の他の例を概略的に示すもので、この図において、図3に示した符号と同一符号は同一物である。この実施例における装置が図3に示した第1実施例の装置と大きく異なる点を説明すると、15は木質チップ5にCaを導入処理し、Ca導入チップ16とするための装置で、例えば、処理槽17内にカルシウムイオンを含む溶液18を収容してなるものであり、この実施例では、前記カルシウムイオンを含む溶液18は適宜濃度の石灰水（または石灰乳）18である。なお、19は処理槽17内に設けられる攪拌用羽根で、モータ（図示していない）によって回転駆動され、処理槽17内のカルシウムイオンを含む溶液18を濃度が均一になるように攪拌するものである。

【0041】

また、図5において、20は前記Ca導入処理装置15において得られるCa導入チップ16を乾燥させる乾燥機で、この乾燥機20には炭化処理炉6から排出される排熱が供給されるようにしてある。

【0042】

上記装置を用いて、原料植物5から防止材1を得る手順の一例を、図6をも参照しながら説明すると、まず、檜や杉等の針葉樹を10mm以下の適宜のサイズにチップ化した木質チップ5を用意する（ステップS21）。

【0043】

前記木質チップ5をCa導入処理装置15の処理槽17内の5重量%に調整されたカルシウムイオンを含む溶液18内に例えば、3時間以上浸漬する。この場合、溶液18を木質チップ5へ充分染み込ませるために、或いはカルシウムイオンを木質チップ5の成分と充分反応させるために、木質チップ5の浸漬中に、攪拌羽根19を回転させることができ。これによって、Caイオンが木質チップ5の成分と充分反応することができ、木質チップ5にCaが導入されたCa導入チップ16が得られる（ステップS22）。なお、前記Ca導入処理は、石灰乳を用いた方が処理効率がよい。また、溶液18としては、石灰水や石灰乳に代えて、塩化カルシウム溶液や酢酸カルシウム溶液を用いることもできる。

【0044】

前記Ca導入処理酸処理後のCa導入チップ16は、乾燥機20に送られて乾燥処理される（ステップS23）。

【0045】

前記乾燥処理後のCa導入チップ16は、炭化処理炉6の炭化炉本体8に供給され、700の処理温度で、1時間程度加熱して炭化処理される（ステップS24）。これによって、Ca導入炭化チップ（Ca導入炭）21が得られる。

【0046】

前記Ca導入チップ21は、酸処理装置10に供給され、処理槽11内の例えば5mol/Lに調整された酸溶液12に浸漬され、酸処理される（ステップS25）。この場合、攪拌羽根13を回転させるのが好ましく、これによって、Ca導入チップ21の微細孔表面のCaCO₃が酸によって溶解するのを促進させるとともに、塩化物イオンおよびカルシウムイオンをCa導入チップ21の微細孔表面の官能基と充分反応させることができ、所望のCa導入酸処理炭化チップ21Sが得られる。

【0047】

前記酸処理後のCa導入酸処理炭化チップ21Sは、一般的には乾燥機14において乾燥処理される（ステップS26）。この場合、Ca導入酸処理炭化チップ21Sをそのまま乾燥機14に送るようにしてもよいが、適宜のアルカリ溶液に浸漬するなどして中和処理したり、さらには、中和処理後に水洗いしてもよいことはいうまでもない。

【0048】

そして、前記乾燥処理後のCa導入酸処理炭化チップ21Sは、加工を施さずにそのままの形状で使用することもできるが、適宜の加工機を用いて適宜径の粒体（ペレット）1

a やより細かな粉体 1 b に形成される(ステップ S 2 7)。そして、図示は省略するが、例えば、適宜の材料からなるケース(容器)や袋体内に図 2 に示すペレット状の防止材 1 a を適宜の量だけ収容することにより、製品が得られる(ステップ S 2 8)。

【0049】

上記中毒防止材 1 は、図 2 に例示したように加工されるものに限られず、例えば、図 7 に示すように、適宜の形状およびサイズを有する錠剤 1 c となるように加工してもよい。また、図 2 に示す粒体 1 a あるいは粉体 1 b を、図 8 に示すように、カプセル体 1 d 内に収容してカプセル錠剤 1 e となるように加工してもよい。さらに、図 9 に示すように、ビスケット、クッキーなど種々の加工食品 1 f の材料に前記粒体 1 a あるいは粉体 1 b を混入・添加しておいてもよい。

【0050】

ここで、前記防止材 1 の硝酸性窒素、亜硝酸性窒素および他の陰イオンの一例としてのフッ素の吸着性能について説明する。まず、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能の試験方法および試験結果について説明すると、以下の通りである。

【0051】

[硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能について]

[試験方法]

硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の濃度が 50 mg/L (50 ppm) の硝酸溶液および亜硝酸溶液 50 mL (標準液) をそれぞれ 5 つ用意し、

- (1) 木質チップ 5 を 700 度炭化させた比較例に用いる木炭 9 を 200 mg、
- (2) 木質チップ 5 を 700 度炭化させた木炭を 1 mol/L の FeCl₃ 溶液に浸漬させた後、水洗いした比較例に用いる塩化鉄木炭 200 mg、
- (3) 木質チップ 5 を 700 度炭化させた木炭を 5 mol/L の HCl 溶液に浸漬させた後、水洗いした酸処理木炭 9S を 200 mg、
- (4) 木質チップ 5 を 5 重量% の石灰水 18 に浸漬した後 700 度炭化させた木炭を 5 mol/L の HCl 溶液に浸漬させた Ca 導入酸処理木炭 21S を 200 mg、
- (5) 比較例に用いる陰イオン交換樹脂 200 mg の 5 つのサンプルを、それぞれ対応する標準液に入れ、例えば 200 rpm、20 の条件下で、10 時間振とう後、硝酸溶液および亜硝酸溶液中の硝酸性窒素の濃度および亜硝酸性窒素の濃度をそれぞれ測定し、吸着量を計算した。

【0052】

[結果]

図 10 は、上記各サンプルの硝酸性窒素および亜硝酸性窒素吸着能の比較を表す。

(1) の 700 度炭化の木炭 9 は、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素をほとんど吸着しないのに対して、(2) の塩化鉄木炭は、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素をそれぞれ 2.75 mg/g および 2.35 mg/g 吸着した。また、(3) の酸処理木炭 9S は、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素をそれぞれ 2.50 mg/g および 2.20 mg/g 吸着した。(5) の陰イオン交換樹脂は、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素をそれぞれ 10.80 mg/g および 10.00 mg/g 吸着した。一方、木質チップ 5 を石灰水 18 に浸漬した後炭化し、続いて、HCl 溶液に浸漬させてなる(4) の Ca 導入酸処理木炭 21S は、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素をそれぞれ 10.75 mg/g および 9.80 mg/g 吸着し、(5) の陰イオン交換樹脂と同等以上の吸着能力を示した。

【0053】

そして、前記 Ca 導入酸処理木炭 21S が例えば硝酸イオンを吸着するメカニズムは、以下のように考えられる。図 15 (A) に示すように、Ca 導入酸処理木炭 21S を硝酸溶液 26 に漬けると、Ca 導入酸処理木炭 21S の表面の官能基にカルシウムイオンを介してまたは直接前記官能基に結合した塩化物イオン(同図 (B) 参照)と硝酸溶液 26 中の硝酸イオンが交換され(同図 (C) 参照)、硝酸イオンが Ca 導入酸処理木炭 21S に吸着される(同図 (D) 参照)。

【0054】

〔フッ素吸着性能について〕

〔試験方法〕

フッ化物イオン濃度が 50 mg / L の溶液 50 mL (標準液) を用意し、
(1) 木質チップ 5 を 700 度炭化させた比較例に用いる木炭 9S を 100 mg、
(2) 木質チップ 5 を 700 度炭化させた木炭を 1 mol / L の FeCl₃ 溶液に浸漬させた後、水洗いした比較例に用いる塩化鉄木炭 100 mg、
(3) 木質チップ 5 を 700 度炭化させた木炭を 5 mol / L の HCl 溶液に浸漬させた後、水洗いした酸処理木炭 9S を 100 mg、
(4) 木質チップ 5 を 5 重量 % の石灰水に浸漬した後 700 度炭化させた木炭を 5 mol / L の HCl 溶液に浸漬させた Ca 導入酸処理木炭 21S を 100 mg、
(5) 比較例に用いる陰イオン交換樹脂 100 mg の 5 つのサンプルを、それぞれ対応する標準液に入れ、例えば 200 rpm、20 の条件下で、10 時間振とう後、前記溶液中のフッ化物イオン濃度をそれぞれ測定し、吸着量を計算した。

【0055】

〔結果〕

図 11 は、上記各サンプルのフッ化物イオン吸着能の比較を表す。

(1) の 700 度炭化の木炭は、フッ化物イオンをほとんど吸着しないのに対して、(2) の塩化鉄木炭は、7.50 mg / g のフッ化物イオンを吸着した。また、(3) の酸処理木炭 9S は、5.00 mg / g のフッ化物イオンを吸着した。(5) の陰イオン交換樹脂は、8.50 mg / g のフッ化物イオンを吸着した。一方、木質チップ 5 を石灰水に浸漬した後炭化し、続いて、HCl 溶液に浸漬させてなる(4) の Ca 導入酸処理木炭 21S は、19.00 mg / g のフッ化物イオンを吸着し、(5) の陰イオン交換樹脂を大きく超える吸着能力を示した。

【0056】

上述のように、この発明の防止材 1 は、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素およびフッ素等の陰イオンの吸着性能に優れ、従って、ヒ素など他の有害な陰イオンの除去にも用いることができると考えられる。

【0057】

そして、例えば、飼料に硝酸などの有害な陰イオンが含まれていた場合でも、飼料と同時に防止材 1 を家畜に摂取させることで家畜が中毒を起こすのを防止することができる。また、同様に、人の食品（特に野菜）に有害な陰イオンが多く含まれていても、適量の防止材 1 を食事とともに、あるいは定期的に（例えば毎日）続けて摂取しておけば、慢性的に体内に前記陰イオンが吸収・蓄積されることはなく、中毒の発生を確実に防止することができる。なお、前記防止材 1 は、人や家畜などによる摂取がなるべく容易となるように適宜の形状・状態に加工すればよいことはいうまでもない。

【0058】

上述の第 2 実施例では、原料植物 5 としてカルシウム導入処理したものを使っているが、原料植物 5 として、金属塩化物導入処理したものを用いるようにしてもよい。以下、これを第 3 実施例として、図 16 および図 17 を参照しながら説明する。

【0059】

まず、図 16 は、中毒防止材 1 を製造する装置のさらに他の例を概略的に示すもので、この図において、図 5 に示した符号と同一符号は同一物である。そして、図 16 に示すように、前記木質チップ 5 は、適宜濃度の金属塩化物溶液（この実施の形態では CaCl₂ 溶液）91 を収容した処理槽 92 に送られ、この処理槽 92 内において木質チップ 5 に対する金属塩化物（この実施の形態では CaCl₂）の導入処理が行われ、金属塩化物導入チップ 93 が形成される。なお、94 は処理槽 92 内に設けられる攪拌用羽根で、モータ（図示していない）によって回転駆動され、処理槽 92 内の液等を攪拌する際に用いられる。なおここで、金属塩化物溶液に対して、Ca(OH)₂ を僅かに加えておくことが、陰イオン吸着能を向上させる上で好ましい。

【0060】

上記のようにして得られた金属塩化物導入チップ93は、乾燥機20によって乾燥処理された後、炭化処理炉6に送られ、炭化処理される。なお、前記乾燥機20は、炭化処理炉6から排出される排熱を前記乾燥処理に利用するように構成されている。

【0061】

そして、金属塩化物導入チップ93は、導入部8aを経て前記炭化炉本体8内に供給され、適宜の温度（後述する）および適宜の時間（後述する）の加熱により炭化され、中毒防止材1として排出部8bから炭化炉本体8外に排出される。

【0062】

その後、前記中毒防止材1は、水またはHCl溶液（塩酸）96を収容した処理槽97に送られ、この処理槽97内において中毒防止材1の水またはHCl溶液96に対する接触（浸漬）処理が行われる。なお、98は処理槽97内に設けられる攪拌用羽根で、モータ（図示していない）によって回転駆動され、処理槽97内の液等を攪拌する際に用いられる。酸への接触処理を行った後に水への接触処理を行うこともあり、またその逆の手順で行ってもよい。

【0063】

続いて、前記中毒防止材1は、乾燥機14に送られ、乾燥処理された後、適宜径の粒体（ペレット）1aやより細かな粉体1bに形成される。なお、前記乾燥機14は、炭化処理炉6から排出される排熱を前記乾燥処理に利用するように構成されている。

【0064】

次に、図16に示した装置を用いて、原料植物5から中毒防止材1を得る手順の一例を、図16および図17を参照しながら詳細に説明する。まず、檜や杉等の針葉樹を10m以下の適宜のサイズにチップ化した木質チップ5を用意する（ステップT1）。

【0065】

続いて、前記木質チップ5を処理槽92内の1～20重量%に調整されたCaCl₂溶液91内に例えば、3時間以上浸漬する。この木質チップ5の浸漬中に、攪拌羽根94を回転させることができが好ましい。これによって、CaCl₂溶液91が木質チップ5に染み込むことができ、木質チップ5にCaイオンおよびClイオンが導入された金属塩化物導入チップ93が得られる（ステップT2）。

【0066】

そして、前記金属塩化物導入チップ93は、乾燥機20に送られて乾燥処理される（ステップT3）。

【0067】

その後、前記金属塩化物導入チップ93は、炭化処理炉6の炭化炉本体8に供給され、400～1000の温度範囲（この実施の形態では700）で1時間程度加熱され炭化処理される（ステップT4）。これによって、中毒防止材1が得られる。

【0068】

前記中毒防止材1は、処理槽97に供給され、処理槽97内の0.01mol/L～1mol/L（例えば5mol/L）に調整されたHCl溶液96に浸漬処理される（ステップT5）。この場合、攪拌羽根98を回転させるのが好ましく、これによって、中毒防止材1内に残留する余分な金属塩化物（CaCl₂）の結晶を除去することができるとともに、塩化物イオンをさらに付加させることができ、所望の中毒防止材1が得られる。

【0069】

そして、前記浸漬処理後の中毒防止材1は、一般的には乾燥機14において乾燥処理される（ステップT6）。この場合、中毒防止材1をそのまま乾燥機14に送るようにしてもよいが、適宜のアルカリ溶液に浸漬するなどして中和処理したり、さらには、中和処理後に水洗いしてもよい。なお、中毒防止材1を湿潤状態で使用するときは、乾燥処理をしないこともある。

【0070】

そして、前記乾燥処理後の中毒防止材1は、チップ状のまま使用することもできるが、この実施例では適宜の加工機を用いて適宜径の粒体（ペレット）1aやより細かな粉体1

b に形成してある（ステップ T 7）。

【0071】

なお、前記中毒防止材 1 は、上記ステップ T 1 からステップ T 7 までが全て同一工場内で行われて製造されるものに限られない。例えば、他の工場等にて上記ステップ T 1 ~ T 7 のうちのあるステップまで製造されている場合、途中のステップから始めて中毒防止材 1 を製造すればよい。

【0072】

なお、上記第 3 実施例では、金属塩化物として、最も高性能な陰イオン吸着炭素材料が得られる CaCl_2 を挙げているが、 BaCl_2 や MnCl_2 等でもよい。

【0073】

また、上記第 3 実施例では、処理槽 9 7 内において中毒防止材 1 の HCl 溶液 9 6 に対する接触処理を行っているが、HCl 溶液 9 6 に代えて水を用いてもよい。この場合、塩化物イオンの付加は行われず、中毒防止材 1 内に残留する余分な金属塩化物の結晶を除去するのみとなる。

【0074】

さらに、上記実施の形態では、金属塩化物導入チップ 9 3 を炭化処理炉 6 にて炭化処理して中毒防止材 1 を得た後、処理槽 9 7 へと送っているが、処理槽 9 7 へと送らなくてもよい。この場合、前記中毒防止材 1 を乾燥機 1 4 に送る必要がないので、中毒防止材 1 の製造方法は、上記ステップ T 5 , T 6 が省かれたものとなる。また、この場合、中毒防止材 1 の製造方法としては、ステップ T 1 ~ T 4 で終了してもよいし、その後ステップ T 7 を行ってもよい。

【0075】

次に、第 3 実施例の中毒防止材 1 の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能を調べるために行った試験について説明する。硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能の試験方法および試験結果について説明すると、以下の通りである。

【0076】

まず、以下に示す計七つのサンプル（1）～（7）をそれぞれ 200 mg ずつ 2 組用意した。すなわち、

(1) 木質チップ 5 を 700 で 1 時間加熱し炭化させて得られた木炭

(2) 木質チップ 5 を 700 で 1 時間加熱し炭化させ、その後、1 mol / L の FeCl_3 溶液に浸漬し水洗いして得られた塩化鉄木炭

(3) 陰イオン交換樹脂

(4) 木質チップ 5 を 10 重量 % の BaCl_2 溶液に浸漬した後 700 で 1 時間加熱し炭化させて得られた BaCl_2 炭

(5) 木質チップ 5 を 10 重量 % の BaCl_2 溶液に浸漬した後 700 で 1 時間加熱し炭化させ、その後、5 mol / L の HCl 溶液に浸漬処理して得られた HCl 処理 BaCl_2 炭

(6) 木質チップ 5 を 10 重量 % の CaCl_2 溶液に浸漬した後 700 で 1 時間加熱し炭化させて得られた CaCl_2 炭

(7) 木質チップ 5 を 10 重量 % の CaCl_2 溶液に浸漬した後 700 で 1 時間加熱し炭化させ、その後、5 mol / L の HCl 溶液に浸漬処理して得られた HCl 処理 CaCl_2 炭

の計七つのサンプルを 2 組用意した。なお、(4)～(7) のサンプルは上記中毒防止材 1 に相当するものであり、(1)～(3) のサンプルは中毒防止材 1 と比較するためのものである。

【0077】

そして、一方の組の各サンプルを、硝酸性窒素の濃度が 50 mg / L (50 ppm) の硝酸性窒素溶液 50 mL (第 1 標準液) に個別に投入し、また、他方の組の各サンプルを、亜硝酸性窒素の濃度が 50 mg / L (50 ppm) の亜硝酸性窒素溶液 50 mL (第 2 標準液) に個別に投入した。その後、200 rpm、20 の条件下で、10 時間振とう

後、第1標準液中の硝酸性窒素の濃度および第2標準液中の亜硝酸性窒素の濃度をそれぞれ測定し、各サンプルによる硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着量を計算した。

【0078】

図22は、上記試験によって得られた各サンプルの硝酸性窒素吸着能および亜硝酸性窒素吸着能の比較結果を表す。なお、この図では、各サンプルの硝酸性窒素・亜硝酸性窒素吸着量を一対の棒グラフで示しており、左側の棒グラフが硝酸性窒素吸着量、右側の棒グラフが亜硝酸性窒素吸着量を示している。この図に示す結果から、本発明のサンプルはいずれも高い硝酸性窒素吸着能および亜硝酸性窒素吸着能を持つことがわかる。さらに、(6)のCaCl₂炭と(7)のHCl処理CaCl₂炭の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着量を比較することにより、中毒防止材1の硝酸性窒素・亜硝酸性窒素吸着能をより高めるためには、中毒防止材1をHCl溶液に浸漬する処理(HCl処理)を行ったほうがよいことがわかる。しかし、HCl処理を行わなくても十分に高い硝酸性窒素・亜硝酸性窒素吸着能を持った中毒防止材1が得られ、この場合には、HCl溶液の接触処理を行わない分だけ低いコストで中毒防止材1を製造することができる。

【0079】

ここで、前記中毒防止材1が例えば硝酸イオンを吸着するのは、図21(A)に示すように、中毒防止材(CaCl₂炭)1を硝酸溶液99に浸漬すると、中毒防止材1の表面の官能基にCaイオンを介してまたは直接結合されたClイオン(同図(B)参照)と硝酸溶液99中のNO₃イオンが交換され(同図(C)参照)、NO₃イオンが中毒防止材1に吸着される(同図(D)参照)からであると考えられる。

【0080】

次に、上記ステップT2において木質チップ5を浸漬する金属塩化物溶液(CaCl₂溶液)91の濃度が、製造後の中毒防止材1の陰イオン吸着能に与える影響を調べるために行った試験について述べる。上記試験は、木質チップ5をCaCl₂溶液91に浸漬した後、700で1時間の加熱により炭化し、水洗いして得た中毒防止材1を、硝酸性窒素の濃度が50mg/L(50ppm)の硝酸性窒素溶液50mL(標準液)に投入し、前記中毒防止材1の硝酸性窒素の吸着能を調べたもので、前記CaCl₂溶液61として、濃度が1重量%、3重量%、5重量%、7重量%、10重量%、12重量%、14重量%、17重量%、20重量%のものが用いられた。また、比較のために、木質チップ5を10重量%のCaCl₂溶液91に浸漬した後、700で1時間の加熱により炭化し、HCl処理して得た中毒防止材1の硝酸性窒素の吸着能についても調べた。上記試験の結果を図23に示す。

【0081】

図23に示す結果から明らかなように、中毒防止材1の陰イオン吸着能はCaCl₂溶液の濃度に比例して高くなるわけではなく、コスト面等から考えれば、10重量%程度とすることが最も好ましいといえる。また、この図23に示す結果からも、中毒防止材1の陰イオン吸着能をより高めるためには、中毒防止材1をHCl処理したほうがよいことがわかる。

【0082】

次に、第3実施例の中毒防止材1のフッ化物イオンの吸着性能を調べるために行った試験について説明する。まず、この試験を行うために、上述した硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能の試験で用いた計七つのサンプル(1)~(7)をそれぞれ50mgずつ1組用意した。そして、各サンプルを、フッ化物イオン濃度が50mg/L(50ppm)の溶液50mL(標準液)に個別に投入し、200rpm、20の条件下で、10時間振とう後、標準液中のフッ化物イオンの濃度をそれぞれ測定し、各サンプルによるフッ化物イオンの吸着量を計算した。

【0083】

図24は、上記試験によって得られた各サンプルのフッ化物イオン吸着能の比較結果を表す。この図に示す結果から、本発明のサンプルはいずれも高いフッ化物イオン吸着能を持つことがわかる。さらに、(6)のCaCl₂炭と(7)のHCl処理CaCl₂炭の

フッ化物イオンの吸着量を比較することにより、中毒防止材1のフッ化物イオン吸着能をより高めるためには、中毒防止材1をHCl溶液に浸漬する処理(HCl処理)を行ったほうがよいことがわかる。しかし、HCl処理を行わなくても十分に高いフッ化物イオン吸着能を持った中毒防止材1が得られ、この場合には、HCl溶液の接触処理を行わない分だけ低いコストで中毒防止材1を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0084】

【図1】この発明の中毒防止材の一例を示す図である。

【図2】前記中毒防止材の加工例を示す図である。

【図3】前記中毒防止材を製造する装置の一例を概略的に示す図である。

【図4】前記製造装置を用いて中毒防止材を製造する工程の一例を示す図である。

【図5】前記中毒防止材を製造する装置の他の例を概略的に示す図である。

【図6】前記製造装置を用いて中毒防止材を製造する工程の一例を示す図である。

【図7】中毒防止材の加工例の1を示す図である。

【図8】中毒防止材の加工例の2を示す図である。

【図9】中毒防止材の加工例の3を示す図である。

【図10】この発明の中毒防止材の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着試験における各吸着量を示す図である。

【図11】前記中毒防止材のフッ化物イオンの吸着試験における各吸着量を示す図である。

【図12】石灰水浸漬工程を説明するための図である。

【図13】上記石灰水浸漬工程後の炭化工程を説明するための図である。

【図14】炭化工程後の酸溶液浸漬工程を示す図である。

【図15】硝酸イオン吸着のメカニズムを説明するための図である。

【図16】この発明の第3実施例に係る中毒防止材を製造する装置の構成を概略的に示す説明図である。

【図17】前記製造装置を用いて前記炭素材料を製造する工程の一例を示す図である。

【図18】(A)～(C)は、図17におけるステップT2の工程の詳細を示す図である。

【図19】(A)～(C)は、図17におけるステップT4の工程の詳細を示す図である。

【図20】(A)～(C)は、図17におけるステップT5の工程の詳細を示す図である。

【図21】(A)～(D)は、第3実施例における硝酸イオン吸着の詳細を示す図、(E)は、再生後の炭素材料を示す図である。

【図22】第3実施例の中毒防止材および比較材料の硝酸性窒素・亜硝酸性窒素の吸着量の比較結果を示すグラフである。

【図23】ステップT2におけるCaCl₂溶液の濃度を変えて作成された炭素材料およびHCl処理して得られた炭素材料の硝酸性窒素の各吸着量を示すグラフである。

【図24】第3実施例の中毒防止材および比較材料のフッ化物イオンの吸着量の比較結果を示すグラフである。

【符号の説明】

【0085】

1 中毒防止材

5 原料植物

9 炭化物

12 酸溶液